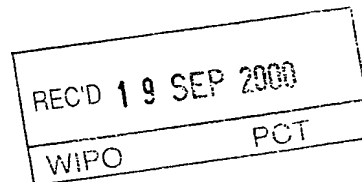


PRVPATENT- OCH REGISTRERINGSVERKET
Patentavdelningen

S 200 / 1453

**Intyg
Certificate**

Härmed intygas att bifogade kopior överensstämmer med de handlingar som ursprungligen ingivits till Patent- och registreringsverket i nedannämnda ansökan.

This is to certify that the annexed is a true copy of the documents as originally filed with the Patent- and Registration Office in connection with the following patent application.

(71) Sökande Kvaerner Pulping AB, Karlstad SE
Applicant (s)

(21) Patentansökningsnummer 9902586-8
Patent application number

(86) Ingivningsdatum 1999-07-06
Date of filing

10/030637

Stockholm, 2000-09-07

För Patent- och registreringsverket
For the Patent- and Registration Office

Anita Södervall

Avgift
Fee

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

System och förfarande för syrgasdelignifiering av massa av lignocellulosahaltigt material.

Föreliggande uppfinning avser ett system samt ett förfarande för syrgasdelignifiering i
5 enlighet med ingressen till patentkravet 1 respektive 6.

Teknikens standpunkt

Ett flertal olika förfaranden för syrgasdelignifiering är kända.

Genom US,A,4.259.150 visas ett system med flerstegs syrgasblekning där man i varje
10 steg först blandar upp massan till lägre konsistens med O₂, vatten samt NaOH, följt av
en förtjockning tillbaka till den konsistens-nivå som massan hade till det aktuella steget.

Syftet är att få en ekonomisk klorfri blekning med högt utbyte. Samtidigt kan kappatalet
genom upprepade steg sänkas från 70 ner till 15, eller till och med under 15.

15 Genom SE,C,467.582 visas ett förbättrat system för syrgasblekning av massa av medel-
konsistens. Genom en optimerad temperaturkontroll sker en syrgasblekning i en första
delignifieringszon med låg temperatur följt av en andra delignifieringszon med 20-40
graders högre temperatur. Syftet var att erhålla ett förbättrat utbyte och en förbättrad
viskositet under bibehållen uppehållstid vid industriell tillämpning.

20 Utöver SE,C,467.582 har även andra varianter på syrgasdelignifiering i två steg paten-
terats.

I SE,C,505.147 visas ett förfarande där massan i det första steget skall ha hög massa-
koncentration i området 25-40%, och i det andra steget 8-16%, samtidigt som tempera-
25 turen i det andra steget skall vara högre eller lika med temperaturen i det första steget, i
linje med den temperaturskillnad som anvisas i SE,C,467.582. Fördelarna med lösning-
en enligt SE,C,505.147 anges vara möjligheter att blanda in mer syrgas i det första hög-
konsistensteget utan risk för kanalbildning, men där samtidigt icke utnyttjade syrgas-
mängder kan blödas av efter första steget för vidare inmixning i en andra mixer före det
30 andra steget.

I SE,C,505.141 visas ytterligare ett förfarande, vilket är ett försök att kringgå SE,C,467.582, då det patentsökta anges vara att temperaturskillnaden mellan stegen ej överstiger 20 grader, dvs den undre lämpliga temperaturskillnaden patenterad i SE,C,467.582, men att temperaturskillnad ändå skall förefinnas. Därutöver anges att

5 a) trycket skall vara högre i det första steget och b) att uppehållstiden är kort i första steget, i storleksordningen 10-30 minuter, samt c) uppehållstid i det andra steget längre, i storleksordningen 45-180 minuter.

Genom ett föredrag benämnt "*Two stage MC-oxygen delignification process and operating experience*" på 1992 Pan-Pacific Pulp & Paper Technology Conference('99 PAN-PAC PPTC), Sept. 8-10, Sheraton Grande Tokyo Bay Hotel & Towers, hållet av Shinichiro Kondo från Technical Div. Technical Dept. OJI PAPER CO. Ltd, visas en lyckosam installation utförd 1986 med tvåstegs syrgasdelignifiering i en anläggning i Tomakomai.

15 I denna OJI PAPER-anläggning i Tomakomai matades massan med ett tryck på 10 bar till en första syrgasmixer(+ ånga) följt av efterbehandling i en "pre retention tube" (förreaktor) med 10 minuters uppehållstid där massatrycket reduceras till en nivå runt 8-6 bar p.g.a rörförluster etc. Därefter matades massan till en andra syrgasmixer följt av efterbehandling i en reaktor vid trycket 5-2 bar samt uppehållstid 60 minuter. Här an-

20 gavs att man helst hade velat ha en "preretention tube" som skulle gett en uppehållstid om 20 minuter, men att det inte kunnat utföras på grund av utrymmesbrist. OJI PAPER angav att de genom denna installation lyckats med ökad kappareduktion till minskad kemikaliekostnad samt förbättrad massaviskositet.

25 Huvuddelen av den kända tekniken har således varit inriktad på ett högre tryck i den första reaktorn på en nivå runt 6(8)-10 bar. I vissa extrema applikationer har till och med ett tryck i den första reaktorn på upp till 20 bar diskuterats. Detta medför att de reaktor-utrymmen som erfordras för den första delignifieringszonen måste tillverkas för att klara av dessa höga trycknivåer med åtföljande behov av kraftig godstjocklek

30 och/eller goda materialkvaliter, vilket medför en dyr installation.

- I massasuspensioner vid industriella framställningsprocesser finns det stora mängder med lätt oxiderbara beståndsdelar/strukturer vilka reagerar redan vid modesta processbetingelser. Det är därför fördelaktigt att man i ett första steg satsar syrgas i sådana mängder att denna relativt lättoxiderade del av massan tillåtes oxidera/reagera först.
- 5 Stora problem uppstår om man försöker kompensera detta genom översatsning av syrgas, då kanaliseringsproblematiken (såsom anges i den nämnda SE,C,505.147) är överhängande.

Ändamålet med uppfinningen

- 10 Ett ändamål med uppfinningen är att undvika nackdelarna med den kända tekniken samt att erhålla en syrgasdelignifiering med ökad selektivitet.

Uppfinningen medger en optimal praktisk tillämpning av teorierna om en första snabb fas och en andra långsammare fas under syrgasdelignifieringsprocessen, där de optimala reaktionsbetingelserna är skiljaktliga mellan faserna.

- 15 Vid de konventionellt tillämpade höga hydroxidjonkoncentrationerna och höga syrgaspartialtrycken i det första steget attackeras kolhydraterna mer än nödvändigt vilket försämrar massakvaliteten.

- Ett lägre syrgaspartialtryck, och företrädesvis även lägre temperatur, i det första steget än i det andra steget minskar reaktionshastigheten för nedbrytning av kolhydrater mer
- 20 än det minskar reaktionshastigheten för delignifieringen, vilket leder till ökad total selektivitet på massan efter de två stegen.

- Ytterligare ett ändamål är att medge en enklare och billigare processinstallation, där åtminstone ett tryckkärl i en första delignifieringszon kan tillverkas med klenare gods
- 25 och/eller med lägre materialkvalitet anpassat för en lägre tryckklass.

- Ännu ett ändamål är att optimera mixningsprocessen i respektive position så att endast den mängd syrgas tillsättes, vilken åtgår i den efterföljande delignifieringszonen.
- Härigenom kan man undvara blödningssystem för överskjutande mängder av syrgas
- 30 samtidigt som man kan reducera den totala åtgången av syrgas, vilket reducerar driftkostnaderna för operatören av fiberlinjen och sålunda kortar ner pay-off tiden.

- Ännu ett ändamål är att i ett syrgasdelignifieringssystem med viss sammanlagd volym av det första och andra steget, höja en så kallad H-faktor, genom att det första steget körs en kort tid vid låg temperatur och det andra steget vid en längre tid vid högre temperatur. Vid exempelvis ombyggnationer av befintliga enkärns syrgasdelignifieringssteg
- 5 ~~sa kan en enkel ombyggnad med en liten förreaktor och modest höjning av reaktions-~~
temperaturen i den befintliga reaktorn höja H-faktorn och samtidigt förbättrar selektiviteten över syrgasstegen.
- 10 Uppfinningen beskrives närmare med hänvisning till figurer enligt följande figurförteckning.

Figurförteckning

- Figur 1, visar ett system för syrgasdelignifiering i två steg enligt uppfinningen; OCH
- 15 Figur 2, visar schematiskt syrgasdelignifieringens kinetik samt vilka fördelar som erhålles relativt känd teknik vad avser kappatalsreduktion samt höjd H-faktor.

Beskrivning av utföringsexempel

- I figur 1 visas en uppfinningsenlig installation av ett system i en befintlig anläggning
- 20 där syrgasdelignifieringsprocessen krävde en uppgradering.
- En befintlig första MC-pump 1 (MC=Medium Consistency, typiskt 8-18% massakonsistens) är ansluten till ett fallrör 2 för vidare befodran till en befintlig första MC-mixer 3.
- I den första MC-mixern 3 sker en inblanding av syrgas, varefter i det befintliga system-
- 25 et massan matades till en syrgasreaktor 10.
- Kombinationen av en första MC-pump 1 tätt följt av en MC-mixer 3 kan benämnas "perfect pair". Detta då pumpen primärt ger en viss trycksättning av massflödet vilket underlättar en finfördelad tillförsel av syrgasen i den direkt därefter följande MC-
- 30 mixern.
- I enlighet med uppfinningen erhålles en uppgradering av syrgasdelignifiering genom att

införa en andra MC-pump 4 samt en omedelbart därefter verkande andra MC-mixer 5, således en andra "perfect-pair"-kombination.

Systemet sammanbygges så att sammankopplingsröret 6 bildar en första delignifieringszon mellan den första MC-mixerns utlopp samt den andra MC-pumpens inlopp

- 5 vilken zon medför en uppehållstid R_T om 2-20 minuter, företrädesvis 2-10 minuter och än mer fördelaktigt 3-6 minuter.

Den andra MC-pumpen 4 regleras så att det resulterande trycket i uppehållsledningen 6 företrädesvis ligger i intervallet 0-6 bar, företrädesvis 0-4 bar. Företrädesvis regleras den andra pumpen 4 genom en varvtalsreglering av ett reglersystem PC i beroende av i den

- 10 första delignifieringszonen 6 rådande och detekterade trycket.

Temperaturen i den första delignifieringszonen kan hållas låg, företrädesvis på den nivå som systemet medger utan tillsättning av ånga, dock företrädesvis en ingående temperatur på massan till den första delignifieringszonen runt 85 °C, +/- 10 °C.

- 15 Efter den första delignifieringszonen ansluter den andra MC-pumpen 4 samt den andra MC-mixern 5. Denna andra "perfect pair"-kombination regleras så att det resulterande trycket i syrgasreaktorn 10, vilken bildar en andra delignifieringszon, når en nivå om minst 3 bars övertryck i toppen på reaktorn. Trycket i den andra mixern skall vara minst 4 bar högre relativt trycket i den första mixern, alternativt att tryckhöjningen i den andra pumpen når 4 bar. Vid praktisk tillämpning i konventionella syrgassteg erhåller ett
- 20 initialtryck inom intervallet 8-10 bar, motsvarande trycket vid reaktorns inlopp.

- Temperaturen kan lämpligen ökas på massan i den andra delignifieringszonen genom att tillföra ånga i den andra mixern. Ångtillförseln regleras lämpligen med ett
- 25 reglersystem TC innefattande en reglerventil V på ledningen 7 för ångtillförseln samt en återkopplande temperaturmätning på den från mixern utgående massan. Temperaturen höjs lämpligen till en nivå om 100 °C +/- 10 °C, dock företrädesvis minst 5 °C högre än temperaturen i den första delignifieringszonen.

- 30 Volymen på den andra delignifieringszonen, dvs andra reaktorn, utformas lämpligen så att den är åtminstone 10 gånger större än volymen i den första delignifieringszonen, dvs

minst 20-200 minuter, företrädesvis 20-100 minuter och än mer fördelaktigt i området 50-90 minuter.

I figur 2 visas schematiskt syrgasdelignifieringens kinetik samt vilka fördelar som erhålles relativt känd teknik vad avser principerna för kappatalsreduktion.

Med kurva P1 redovisas ett principiellt reaktionsförlopp under delignifieringens initialfas. Denna del av delignifieringen går relativt snabbt och har väsentligen fullbordats typiskt efter drygt 20 minuter.

Efter en kortare tid, typiskt bara 5-10 minuter, tar dock delignifieringens slutfas P2 över

och börjar dominera vad avser den på massan resulterande delignifieringen.

Vid strecket A visas en typisk indelning av delignifieringen i två steg enligt känd

teknik, med steg 1 till vänster om stecket A samt steg 2 till höger om strecket A. Härav

framgår att i steg 1 sker egentligen två olika dominerande processer, dels delignifieringens initialfas men även dess slutfas. Av detta kan man dra slutsatsen att det blir

omöjligt att optimera processbetingelserna i steg 1 för båda dessa delignifieringsfaser.

Vid strecket B visas istället en indelning av delignifieringen i två steg i enlighet med

uppfinningen, där steg 1 till vänster om strecket B samt steg 2 till höger om strecket B.

Härigenom kan man optimera respektive steg för den i steget dominerande processen.

Kurvan H_A visar typiskt den temperaturintegral m.a.p tid (H-faktor) som erhålles vid

tillämpning av en delignifieringsprocess i två steg enligt känd teknik motsvarande

strecket A.

Som framgår av figuren kan man erhålla en relativt sett högre H-faktor med den uppfinningsenliga stegindelningen jämfört med den i dagens installationer typiska. Detta

kan göras utan avkall på krav på hög selektivitet över syrgasdelignifieringssystemet.

Uppfinningen öppnar även vägar för att med en liten investering uppgradera ett

befintligt relativt sett lågselektivt 1-stegsförfarande till ett 2-stegssystem med bättre

selektivitet, detta utan att behöva bygga en eller t.o.m. två nya stora reaktorer. Enligt

uppfinningen klaras initialfasen av syrgasdelignifieringen av i förreaktor varefter temperaturen om så behövs t.o.m kan höjas i den vid ombyggnad befintliga reaktor och en

förhöjd H-faktor på detta vis kan kombineras med förhöjd selektivitet.

Uppfinningen kan modifieras på ett flertal sätt inom ramen för uppfinningstanken.

Exempelvis så kan den första delignifieringszonen bestå av en vertikal "preretention tube", men där trycket i någon del av denna "preretention tube", även i dess botten, är minst 4 bar lägre än trycket i den andra delignifieringszonen initialdel.

- 5 Ytterligare delignifieringszoner eller mellanliggande tvättning/lakning eller extraktion av massan kan införas mellan den uppfinningsenliga första och andra delignifieringszonen. Exempelvis kan en tredje "perfect pair"-kombination, dvs pump med efterföljande mixer, anordnas mellan zonerna. Det väsentliga är att den första delignifieringszonen ges ett lägre tryck, kort uppehållstid samt måttlig temperatur, och där den avslutande
- 10 sista delignifieringszonen ges ett högre tryck (minst 4 bar högre tryck än första zonen), längre uppehållstid (minst 10 gånger längre tid än första zonen) samt förhöjd temperatur (företrädesvis minst 5 grader högre temperatur än den första zonen).

- Eventuellt skulle en första mixer eller en mellanliggande mixer i en tredje "perfect pair"-kombination kunna satsas med åtminstone till del av syrgas som blåses av från
- 15 reaktorn 10. De ekonomiska förutsättningarna för en sådan återvinning av syrgas är dåliga, då kostnaden för syrgas är relativt låg.

- För att säkerställa optimala processbetingelser så kan endera, företrädesvis den andra eller båda av MC-pumparna vara varvtalsreglerade i beroende av trycket i den första
- 20 delignifieringszonen.

Uppfinningen kan även modifieras med ett antal olika tillkommande tillsättningar av kemikalier valda och anpassade till den specifika fiberlinjen och aktuell massakvalitet, såsom

- 25 -skyddsmedel för cellulosa, exempelvis $MgSO_4$, eller andra alkaliska jordartsmetall-joner eller föreningar därav;
- komplexbildartillsatser före syrgastillsättning med en eventuell åtföljande avskiljning av utfällda metaller;
- klordioxid;
- 30 -väteperoxid eller organiska eller oorganiska persyror eller salter därav;
- radikalfångare, såsom alkoholer, ketoner, aldehyder eller organiska syror, samt

-koldioxid eller andra tillsatser.

Eventuellt skulle även en avluftning av avgaser(restgaser) kunna ske i omedelbar anslutning till den andra pumpen, företrädesvis genom att pumpen är försedd med intern avluftning, företrädesvis en pump benämnd "degassing pump".



PATENTKRAV

1. System för syrgasdelignifiering av massa av lignocellulosahaltigt material, företrädesvis vid medelkoncentration på massan, vilken syrgasdelignifiering sker i åtminstone två steg och där systemet innefattar,
- 5 -en första pump (1) anordnad att pumpa massan till en första mixer (3) vilken första mixer är anordnad i nära anslutning till den första pumpen,
 -en första delignifieringszon (6) anordnad att mottaga massa från den första mixern
 -en andra pump (4) anordnad att mottaga massa efter det att massan uppehållit sig i
10 den första delignifieringszonen,
 -en andra mixer (5) anordnad i nära anslutning till den andra pumpen,
 -en andra delignifieringszon (10) anordnad att mottaga massan från den andra
 mixern, k ä n n e t e c k n a t av att
 -den första delignifieringszonen (6) har en volym som medför en uppehållstid om 2-
15 20 minuter, företrädesvis 2-10 minuter och än mer fördelaktigt 3-6 minuter för massan i den första delignifieringszonen,
 -att systemet är så avpassat på så sätt att trycket i den första delignifieringszonen
 uppgår till 0-6 bar, företrädesvis 0-4 bar, och
 -att den andra pumpen (4) har en pumpeffekt så att trycket i den andra delignifieringszonen, når en nivå om minst 3 bars övertryck i toppen på i den andra delignifieringszonen.
20 eringszonen.
2. System för syrgasdelignifiering enligt krav 1 k ä n n e t e c k n a t av att
 den andra delignifieringszonen (6) har en volym som är minst 10 gånger större än
25 volymen i den första delignifieringszonen, dvs minst 20-200 minuter, företrädesvis
 20-100 minuter och än mer fördelaktigt i området 50-90 minuter.
3. System för syrgasdelignifiering enligt krav 2 k ä n n e t e c k n a t av att
 temperaturhöjande medel (5,V,TC) för massan finns anordnade i anslutning till den
30 andra delignifieringszonen (10) för att höja temperaturen i den andra delignifieringszonen reativt den första delignifieringszonen.

4. System för syrgasdelignifiering enligt krav 3 k ä n n e t e c k n a t av att det temperaturhöjande medlet för massan innefattar en tillförselledning för ånga ansluten till den andra mixern (5).

5

5. ~~System för syrgasdelignifiering enligt krav 4 k ä n n e t e c k n a t~~ av att systemet innefattar ett reglersystem (PC) för reglering varvtalet på den andra pumpen beroende av trycket i den första delignifieringszonen (6).

- 10 6. Förfarande för syrgasdelignifiering av massa av lignocellulosahaltigt material, företrädesvis vid medelkoncentration på massan, i åtminstone två steg

k ä n n e t e c k n a t av att syrgasdelignifiering sker i ett första steg där massan behandlas under en tid motsvarande 2-20 minuter under måttligt övertryck inom intervallet 0-6 bar samt måttlig temperatur i området $85^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$,

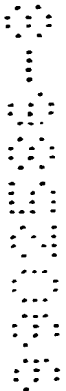
- 15 och i ett avslutande steg behandlas under en relativt första steget längre tid, i storleksordningen 10 gånger längre tid än första steget, samt dels högre tryck minst 4 bar högre men även högre temperatur, företrädesvis i området $100^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$, dock företrädesvis minst 5°C högre än temperaturen i det första steget

- 20 7. Förfarande för syrgasdelignifiering enligt krav 6 k ä n n e t e c k n a t av att syrgasdelignifiering sker i ett första steg där massan behandlas under en kortare tid motsvarande 2-20 minuter, företrädesvis 2-10 minuter och än mer fördelaktigt 3-6 minuter.

- 25 8. Förfarande för syrgasdelignifiering enligt krav 6 eller 7 k ä n n e t e c k n a t av att syrgasdelignifiering sker i ett första steg där massan behandlas under måttligt övertryck inom intervallet 0-6 bar företrädesvis 0-4 bar

- 30 9. Förfarande för syrgasdelignifiering enligt krav 6, 7 eller 8 k ä n n e t e c k n a t av att syrgasdelignifieringen i det avslutande steget sker vid ett initialtryck inom intervallet 8-10 bar, motsvarande trycket vid reaktorns inlopp.

10. Förfarande för syrgasdelignifisering enligt något av kraven 6-9 k ä n n e t e c k n a t
av att syrgasdeligniferingen i det avslutande steget sker under en tid i intervallet
20-200 minuter, företrädesvis 20-100 minuter och än mer fördelaktigt i intervallet
5 50-90 minuter.
-
-



SAMMANDRAG

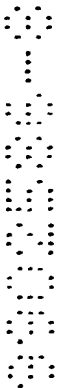
Uppfinningen avser ett system samt förfarande för syrgasdelignifiering av massa av lignocellulosahaltigt material, företrädesvis vid medelkoncentration på massan, i
5 åtminstone två steg.

Uppfinningen utmärkes av att syrgasdelignifiering sker i ett första steg med kort
uppehållstid ca 3-6 minuter, låg temperatur ca 85 °C samt lågt tryck ca 0-4 bar, följt av
ett avslutande steg med längre uppehållstid ca 50-90 minuter vid högre temperatur ca
100 °C samt högre tryck ca 8-10 bar.

10 Härigenom kan man i en industriell process utnyttja syrgasdelignifieringens
kinetik på ett optimalt sätt för erhållande av en selektiv syrgasdelignifiering, till låg
installationskostnad och låg driftskostnad.

15

(Fig.1)





PRV 99-07-06 M

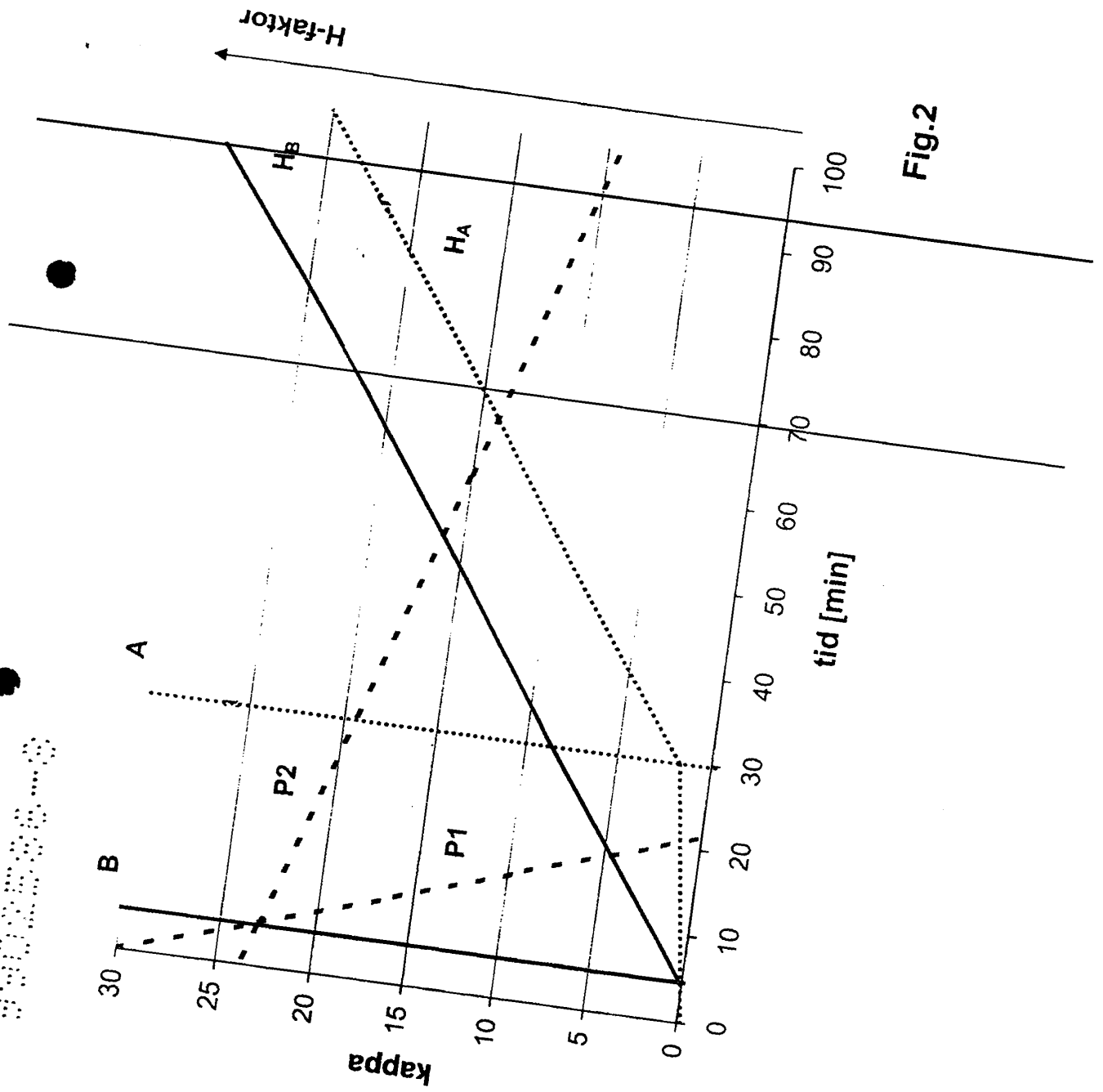


Fig.2

99-07-06 M

